



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁵ : B01J 8/24, 8/44, C07C 17/15	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 94/19099 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 1. September 1994 (01.09.94)
---	-----------	---

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP94/00407
(22) Internationales Anmeldedatum: 12. Februar 1994 (12.02.94)

(30) Prioritätsdaten:
P 43 05 001.8 18. Februar 1993 (18.02.93) DE

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
D-65926 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder: KRUMBÖCK, Reinhard; Lohnerstrasse 40, D-84508 Burgkirchen (DE). EICHLER, Jürgen; Birkenstrasse 11, D-84556 Kastl (DE). KÜHN, Wenzel; Kampenwandstrasse 15, D-84508 Burgkirchen (DE). WILD, Thomas; Hochriesstrasse 18 a, D-84508 Burgkirchen (DE). STÖGER, Manfred; Putzenlehnerstrasse 8, D-84508 Burgkirchen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: BG, BR, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, NO, PL, RO, RU, SK, UA, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: OXYCHLORINATION DEVICE

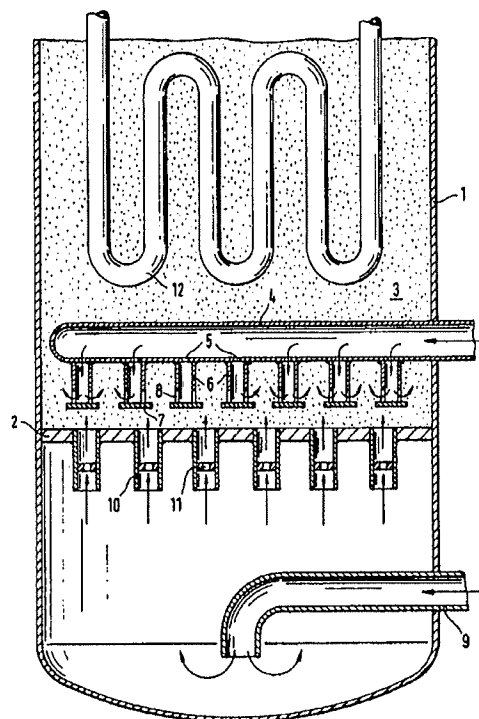
(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG ZUR OXICHLORIERUNG

(57) Abstract

In order to obtain high yields of 1,2-dichlorethane by reacting ethylene with hydrochloric gas and oxygen (oxychlorination), cross streams of the reactive components ethylene and oxygen are introduced into the catalyst fluidized bed and a horizontal component is imparted to one of the gas streams entering the fluidized bed. Advantageously, care is taken that the outflowing gas streams do not frontally hit each other and do not hit an adjacent gas inlet device.

(57) Zusammenfassung

Die Umsetzung von Ethylen mit Chlorwasserstoff und Sauerstoff zu 1,2-Dichlorethan (Oxichlorierung) verläuft mit hohen Ausbeuten, wenn die reaktiven Komponenten Ethylen und Sauerstoff im Kreuzstrom in das Katalysator-Fließbett eingeleitet werden und einem der in das Fließbett austretenden Gasströme eine horizontale Komponente aufgeprägt wird. Vorteilhaft wird hierbei dafür gesorgt, daß die ausströmenden Gasstrahlen nicht frontal aufeinander treffen und nicht eine benachbarte Gaseinleitungs Vorrichtung treffen.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Beschreibung

5 Vorrichtung zur Oxichlorierung

Unter "Oxichlorierung" wird die Umsetzung von Ethylen mit Chlorwasserstoff und Sauerstoff oder einem
10 sauerstoffhaltigen Gas verstanden, wobei
1,2-Dichlorethan (EDC) entsteht. Als Chlorwasserstoff wird hierbei üblicherweise der bei der thermischen Spaltung von EDC zu Vinylchlorid anfallende
Chlorwasserstoff genutzt.

15 Für die Oxichlorierung werden unter anderem Katalysatoren eingesetzt, die auf staubfeinen Trägern wie Aluminiumoxid Metallhalogenide, vorzugsweise Kupferchlorid, enthalten. Die Katalysatorteilchen haben
20 hierbei einen mittleren Durchmesser von etwa 50 μm und bilden ein Fließbett aus, das entweder nur von den Reaktionsgasströmen, gegebenenfalls mit Inertgasanteilen, oder zusätzlich von einem Kreislaufgasstrom getragen wird. Bei diesem Verfahren
25 wird die Reaktionswärme im Fließbett verteilt und an Kühlflächen abgeführt, wodurch eine gleichmäßige Temperaturverteilung im Fließbettreaktor erreicht wird. Hierbei müssen die Katalysatorteilchen eine hohe Abriebfestigkeit besitzen. Diese Eigenschaft wird im
30 wesentlichen durch das Trägermaterial gegeben, wofür neben dem bereits genannten Aluminiumoxid auch Kieselsäure, Kieselgur oder Bimsstein eingesetzt werden. Bei ungenügender Abriebfestigkeit werden die Katalysatorteilchen zerrieben, insbesondere durch die

- 2 -

Gasstrahlen der Gaseinleitungsvorrichtung, und der so auftretende Katalysatorträgerstaub wird vom aufwärtsgerichteten Gasstrom aus dem Oxichlorierungsreaktor ausgetragen. Hierdurch wird
5 nicht nur ein Katalysatorverlust bewirkt, sondern auch eine erhöhte Abrasion in der Apparatur erzeugt.

Die Verwendung eines abriebfesten Trägermaterials bringt andererseits einen verstärkten Verschleiß der
10 Gaseinleitvorrichtungen mit sich, der zu deren häufigem Auswechseln führt, was einen erheblichen Aufwand und zusätzliche Kosten durch die Produktionsunterbrechung bedeutet.

15 Neben der erforderlichen Abwägung zwischen der Stabilität der Katalysatorteilchen und der dadurch bedingten Abrasion muß auch noch darauf geachtet werden, daß die Katalysatorteilchen nicht agglomerieren, da hierdurch bedingte Verklumpungen zur
20 Störung des Fließbettes führen. Die Folgen wären eine ungleichmäßige Temperaturverteilung im Fließbett mit entsprechend ungünstigerer Reaktionsführung sowie gegebenenfalls Verstopfungen an Engstellen in der Apparatur, beispielsweise in Zyklonen zur
25 Staubabscheidung oberhalb des Fließbettes oder in Fallrohren zur Rückführung des Staubes aus diesen Zyklonen in das Fließbett. Diese Verklumpungsneigung hängt neben der Beschaffenheit des Katalysators und seiner Verteilung auf dem Katalysatorträger
30 insbesondere von der Konzentration der Reaktionsgase im Fließbett ab.

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung zur Oxichlorierung, die gekennzeichnet ist durch eine

- 3 -

verbesserte Einleitung mindestens eines der umzusetzenden gasförmigen Reaktionsteilnehmer, wobei mindestens einer der Reaktionsteilnehmer so geführt wird, daß der Gasstrahl eine horizontale Komponente (quer zur im gesamten Fließbett nach oben führenden Strömungsrichtung) aufweist. Die erfindungsgemäße Vorrichtung ermöglicht durch ihre Formgebung eine Schonung der Reaktoreinbauten und daraus resultierende lange Standzeiten, vermeidet weitestgehend durch ihre günstige Gasverteilung die Verklumpung im Katalysatorfließbett und erlaubt eine so günstige Reaktionsführung, daß durch Unterdrückung der Bildung von Nebenprodukten und der unerwünschten Verbrennung des Ethylens mit dem Sauerstoff die Ausbeute an EDC deutlich erhöht wird.

Die Verteilung der in das Fließbett eintretenden Gasströme über den gesamten Reaktorquerschnitt erfolgt über Düsen. Insbesondere bei größeren Reaktordurchmessern ist in diesen Düsen ein derart kontrollierter Druckverlust wichtig, daß die Gasmengen der zuströmenden Reaktanden an jeder Stelle des Querschnittes möglichst gleichgehalten werden. Die Geschwindigkeiten in den Düsen sind zur Aufrechterhaltung des genannten Druckverlustes notwendigerweise so hoch, daß in kurzer Zeit ein hoher Materialabtrag an diesen Düsen stattfindet, wenn sich im Gasstrom Trägerstaub befindet, der seinerseits im scharfen Gasstrahl am Düsenaustritt zerrieben wird. Diese Erscheinung tritt insbesondere bei einfachen Lochböden, bei perforierten Rohren und bei Düsen auf, die am Ende von Gaszuleitungsrohren angeordnet sind.

- 4 -

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Oxichlorierung ist gekennzeichnet durch

- einen Reaktor (1),
- eine untere Begrenzung (2) für einen Fließbett-
- 5 Katalysator (3),
- eine Gaseinleitung (Verteilerrohr) (4), die Düsen (5) enthält,
- wobei die Düsen (5) in Rohre (6) münden, die dem austretenden Gasstrom eine horizontale Komponente in
- 10 der Strömungsrichtung verleihen, vorzugsweise indem am Ende der Rohre (6) Ablenkvorrichtungen (7) mit Austrittsöffnungen (8) angeordnet sind, und
- eine Gaseinleitung (9) unterhalb der Begrenzung (2).

- 15 Eine besondere Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Vorrichtung ist gekennzeichnet durch Rohre (10), die durch die Begrenzung (2) hindurchgeführt sind, in denen Düsen (11) unterhalb der Begrenzung (2), aber oberhalb dem unteren Ende von (10) angeordnet sind.

20

Die Figur 1 zeigt einen erfindungsgemäßen Reaktor mit der vorstehend beschriebenen besonderen Ausgestaltung der Rohre (6) im Querschnitt, die in Figur 2 im Detail dargestellt ist.

25

- Die Figur 3 zeigt einen entsprechenden Reaktor, bei dem die horizontale Komponente in der Gasströmungsrichtung durch vor oder hinter der Zeichenebene liegende Enden der Rohre (6) verliehen wird, wie sie beispielsweise im
- 30 Detail in der Figur 4 dargestellt ist.

Die Umlenkvorrichtung (7) kann als plane Platte oder gewölbt ausgeführt sein, beispielsweise kegelförmig, so daß die Gasstrahlen schräg nach unten umgelenkt werden.

35

- 5 -

Zweckmäßig werden die Rohre (6) selbst oder die Austrittsöffnungen (8) benachbarter Rohre (6) so angeordnet, daß die ausströmenden Gasstrahlen nicht frontal aufeinandertreffen und/oder nicht ein benachbartes Rohr (6) treffen.

Die Gaseinleitung (9) kann - wie in Figur 1 und 3 dargestellt - ein auf den - vorzugsweise gewölbt ausgeführten - Reaktorboden gerichtetes Rohr sein. Diese Ausführungsform ist jedoch nicht erfindungswesentlich. Die Gaseinleitung kann auch in anderer Form erfolgen, beispielsweise indem die Gaseinleitung (9) durch den Reaktorboden lotrecht hindurchgeführt und durch eine Umlenkvorrichtung, beispielsweise eine Prallplatte, im unteren Reaktorteil verteilt wird. In jedem Fall ist dafür zu sorgen, daß die Reaktionskomponente(n), die durch (9) eingeführt wird beziehungsweise werden, möglichst gleichmäßig durch den Anströmboden (2) in das Fließbett (3) gelangen. Bevorzugt ist eine Vorrichtung, wie sie in der Figur 1 und 3 dargestellt ist.

Die Anordnung der Düsen (11) in den Rohren (10) erfolgt zweckmäßig anhand einfacher Vorversuche. Bevorzugt ist eine Anordnung unterhalb der halben Höhe der Rohre (10).

Es ist nicht zweckmäßig, die Rohre (10) über die Begrenzung (2) hinaus in den Fließbett-Raum zu verlängern, da hierdurch keine bessere Gasverteilung erreicht wird und eine erhöhte Erosion auftreten kann. Bei einer Anordnung der Düsen (11) gemäß Figur 1 und 3 bildet der Teil des Rohres (10) unterhalb der Düse (11) eine Einlaufstrecke, welche zur Ausrichtung und Vergleichmäßigung der Strömung beiträgt.

- 6 -

Die Dimensionierung der Düsen (5) im Rohr (4) sowie die Länge der Rohre (6) werden so aufeinander abgestimmt, daß der dadurch bewirkte Druckabfall eine gleichmäßige Verteilung des Gases über den Querschnitt des

5 Reaktors (1) gewährleistet. Diese Dimensionierung ist im Einzelfall anhand einfacher Berechnungen leicht zu ermitteln.

In der erfindungsgemäßen Vorrichtung kann die

10 Oxichlorierungsreaktion aufgrund der herabgesetzten Abrasion beziehungsweise Erosion mit langen Standzeiten laufen. Insbesondere in der bevorzugten Ausführungsform gemäß Figur 1 und 3 mit den Rohren (10) und den darin angeordneten Düsen (11) kann die Reaktion auch sehr

15 sicher geführt werden. Dadurch, daß die durch die untere Begrenzung (2) eintretende Komponente zunächst eine Mischzone mit dem Katalysator (3) ausbildet, bevor sie mit der Komponente beziehungsweise mit den Komponenten, die durch das Verteilerrohr (4) eingeführt

20 wird beziehungsweise werden, in Kontakt tritt, können Explosionen sicher verhindert werden. Wird also beispielsweise durch (9) das Ethylen eingeführt, so bildet es oberhalb von (2) zunächst mit dem Katalysator-Fließbett (3) eine Mischungszone aus, bevor

25 es in Kontakt mit dem durch (4) eingeleiteten Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Gas in Berührung kommt. In diesen Fällen kann der Chlorwasserstoff jeweils einer der beiden Komponenten oder auch beiden zugemischt werden. Andererseits kann man durch (9) den

30 Sauerstoff oder das sauerstoffhaltige Gas, gegebenenfalls im Gemisch mit Chlorwasserstoff, einleiten, wobei wieder oberhalb von (2) zunächst eine Mischungszone mit dem Katalysator im Fließbett (3) ausgebildet wird, bevor ein Kontakt mit der weiteren

- 7 -

Mischungszone möglich ist, die durch die aus (6) beziehungsweise (8) austretenden Gasstrahlen gebildet wird.

- 5 In jedem der genannten Fälle kann in an sich bekannter Weise - zweckmäßig durch das Einleitungsrohr (9) - ein Inertgas oder Kreislaufgas zudosiert werden. Selbstverständlich ist es auch möglich, das Inertgas, ein Kreislaufgas oder beispielsweise den
- 10 Chlorwasserstoff als separate Komponente über eigene Einleitungsvorrichtungen dem Reaktor (1) zuzuführen.

- Durch die erfindungsgemäße besonders günstige Einleitung der Gase in das Katalysatorfließbett werden
- 15 sehr gleichmäßige Reaktionsbedingungen über das gesamte Fließbett gewährleistet und dadurch höhere Ausbeuten erzielt.

- In den folgenden Beispielen wird die Erfindung näher
- 20 erläutert.

Beispiel 1

- 25 Es wird eine Apparatur gemäß Figur 1 und 2 verwendet.

- In ein Reaktorgefäß (1) von 0,5 m Durchmesser und 24 m Höhe werden die auf 160 °C vorgewärmten Reaktanden gasförmig eingeleitet: Eine Mischung aus 190,5 kg/h
- 30 Chlorwasserstoff (HCl) und 45,2 kg/h Sauerstoff (O₂) strömt durch die Leitung (4) über die Düsen (5) in die Verteilerrohre (6). Von dort gelangt dieses Gasgemisch über die Öffnungen (8) in das Katalysatorbett. Die Prallplatten (7) bewirken dabei eine Umlenkung dieses

- 8 -

- Gasstromes in die Horizontale. Die Öffnungen (8) sind am Umfang der Verteilerrohre so angeordnet, daß der aus den Öffnungen (8) austretende Gasstrom im Fließbett keine Abrasion an den darin befindlichen Einrichtungen hervorruft. Die Energie dieser Gasstrahlen verwirbelt also im Fließbett und bewirkt dort eine innige Vermischung der Gase mit dem Katalysator. 75,9 kg/h Ethylen (C_2H_4) fließen über die Leitung (9) und die Rohre (10) mit den Düsen (11) durch den Verteilerboden (2). Im Reaktorgefäß (1) befindet sich als Katalysator Kupfer(II)chlorid auf einem Aluminiumoxid-Träger in der Form einer Fließbettschüttung (3). In dieses Fließbett werden die obengenannten Reaktanden eingeführt. Zur Fluidisierung des Fließbettes strömt zusätzlich ein Kreisgasstrom von 280 kg/h über die Leitung (9) und die Rohre (10) durch den Verteilerboden (2) von unten in das Reaktorgefäß (1).
- Im Fließbett werden die Reaktanden über den Reaktorquerschnitt verteilt und es bilden sich Mischungszonen zwischen den einzelnen Reaktanden und dem Katalysator. Die Reaktanden strömen im Reaktor von unten nach oben. Auf diesem Weg treffen sie aufeinander und reagieren unter Mitwirkung des vorhandenen Katalysators zu EDC und Wasser. Die dabei auftretende Reaktionswärme von 238,5 kJ/mol wird über das Fließbett (3) an die Kühlschlange (12) abgeführt, in der Wasser bei 183 °C verdampft. Die Reaktionstemperatur beträgt 225 °C bei einem Überdruck von 3 bar im Reaktor.

Der Gasstrom am Reaktorkopf, bestehend aus den Reaktionsprodukten und dem Kreisgas, verläßt das Reaktionsgefäß (1) über zwei Zyklone zur weiteren

Verarbeitung. Die beiden in Reihe geschalteten Zyklone dienen zur Abscheidung des mitgerissenen Katalysatorstaubes aus dem Gasstrom am Reaktorkopf oberhalb des Katalysator-Fließbettes.

5

Die Verteilerrohre zur Einleitung von Chlorwasserstoff und Sauerstoff sind am unteren Ende der Kühlschlangen (12) angeordnet. Hier beginnt beim Zusammentreffen aller bereits mit Katalysator gemischten Reaktanden die Oxichlorierungsreaktion, und die dabei entstehende Wärme kann ab hier über die Kühlschlangen (12) abgeführt werden. Auf diese Weise wird ausgeschlossen, daß höhere Temperaturen im Fließbett unterhalb der Kühlschlange (12) auftreten, wenn dort bereits die Reaktion begonnen hat. Eine gleichmäßige Temperaturverteilung im ganzen Reaktor wirkt sich günstig auf die Ethylenausnutzung und damit die EDC-Ausbeute aus.

20

Beispiel 2

Es wird eine Apparatur gemäß Figur 3 und 4 verwendet.

25 In ein Reaktorgefäß (1) von 2,8 m Durchmesser und 26 m Höhe werden die auf 160 °C vorgewärmten Reaktanden gasförmig eingeleitet: eine Mischung aus 2 525 kg/h Ethylen (C_2H_4) und 6 230 kg/h Chlorwasserstoff (HCl) über die Leitungen (4) mit den Düsen (5) und über die 30 Verteilerrohre (6). 9 400 kg/h Luft werden über die Leitung (9) durch die Rohre (10) mit den Düsen (11) und den Verteilerboden (2) in das Fließbett (3) geführt. Im Reaktorgefäß (1) befindet sich der Katalysator Kupfer(II)chlorid auf einem Aluminiumoxid-Träger in der

35

- 10 -

- Form einer Fließbettschüttung (3). In dieses Fließbett werden die obengenannten Reaktanden eingeführt. Der Gasstrom der Reaktanden und der im Luftstrom enthaltene Stickstoffanteil bewirken eine Fluidisierung des Fließbettes. In diesem Fließbett werden die Reaktanden über den Reaktorquerschnitt verteilt und es bilden sich Mischungszonen aus dem Chlorwasserstoff-Ethylen-Gemisch und dem Katalysator (3).
- 10 Die Reaktanden strömen im Reaktor (1) von unten nach oben. Auf diesem Weg treffen Chlorwasserstoff und Ethylen mit der Luft zusammen und reagieren unter der Mitwirkung des Katalysators zu EDC und Wasser. Die dabei auftretende Reaktionswärme von 238,5 kJ/mol wird
- 15 über das Fließbett (3) an die Kühlschlange (12) abgeführt, in der Wasser bei 189 °C verdampft. Die Reaktionstemperatur beträgt 226 °C bei einem Überdruck von 3,2 bar im Reaktor. Der Gasstrom am Reaktorkopf, bestehend aus den Reaktionsprodukten und dem
- 20 Stickstoff, verläßt das Reaktionsgefäß (1) über drei Zyklone und eine Leitung zur weiteren Verarbeitung. Die drei in Reihe geschalteten Zyklone dienen zur Abscheidung des mitgerissenen Katalysatorstaubes aus dem Gasstrom am Reaktorkopf oberhalb des Katalysator-
- 25 Fließbettes.

- Die unter einem Winkel von 45° zur Lotrechten nach unten gerichteten Verteilerrohre (6) zur Einbringung des Chlorwasserstoff-Ethylen-Gemisches bewirken eine
- 30 gute Verteilung dieses Gasgemisches über den Reaktorquerschnitt ohne nennenswerte Erosion durch das Gas-Katalysator-Gemisch an den Verteilerrohren (6) oder am Verteilerboden (2). Zu diesem Zweck sind die Verteilerrohre (6) so über den Querschnitt des Reaktors

verteilt und gegeneinander versetzt angeordnet, daß der aus den Verteilerrohren (6) austretende Gasstrom im Fließbett keine Abrasion an den darin befindlichen Einrichtungen hervorruft. Die Energie dieser Gasstrahlen verwirbelt also im Fließbett und bewirkt dort eine innige Vermischung der Gase mit dem Katalysator. Daraus resultieren längere Laufzeiten des Reaktors zwischen zwei Abstellungen. Während bei herkömmlichen Gasverteilersystemen diese Erosion die Standzeiten auf durchschnittlich sechs Monate begrenzte, ergeben sich mit der Vorrichtung nach Figur 3 und 4 Standzeiten von mehr als fünf Jahren.

15

20

25

30

35

Ansprüche

- 5 1. Vorrichtung zur Oxichlorierung, gekennzeichnet durch
- einen Reaktor (1),
 - eine untere Begrenzung (2) für einen Fließbett-Katalysator (3),
 - 10 - eine Gaseinleitung (Verteilerrohr) (4), die Düsen (5) enthält,
 - wobei die Düsen (5) in Rohre (6) münden, die dem austretenden Gasstrom eine horizontale Komponente in der Strömungsrichtung verleihen, und
 - 15 - eine Gaseinleitung (9) unterhalb der Begrenzung (2).
- 20 2. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß am Ende der Rohre (6) Ablenkvorrichtungen (7) mit Austrittsöffnungen (8) angeordnet sind.
- 25 3. Vorrichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohre (6) schräg nach oben oder in horizontale Richtung oder schräg nach unten zeigen und diese Rohre (6) frei im Katalysatorbett (3) enden.
- 30 4. Vorrichtung nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Rohre (6) beziehungsweise die Austrittsöffnungen (8) benachbarter Rohre (6) so angeordnet sind, daß die ausströmenden Gasstrahlen nicht frontal aufeinandertreffen und/oder nicht ein benachbartes Rohr (6) treffen.

- 13 -

5. Vorrichtung, vorzugsweise nach einem oder mehreren
der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch
durch die Begrenzung (2) hindurchgeführte
Rohre (10), in denen Düsen (11) unterhalb der
5 Begrenzung (2), aber oberhalb dem unteren Ende von
(10) angeordnet sind.
6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,
daß die Düsen (11) unterhalb der halben Länge der
10 Rohre (10) angebracht sind.
7. Vorrichtung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet,
daß die Düsen (11) in der Entfernung von etwa eines
Durchmessers der Rohre (10) vom unteren Ende der
15 Rohre (10) angebracht sind.

20

25

30

35

1/4

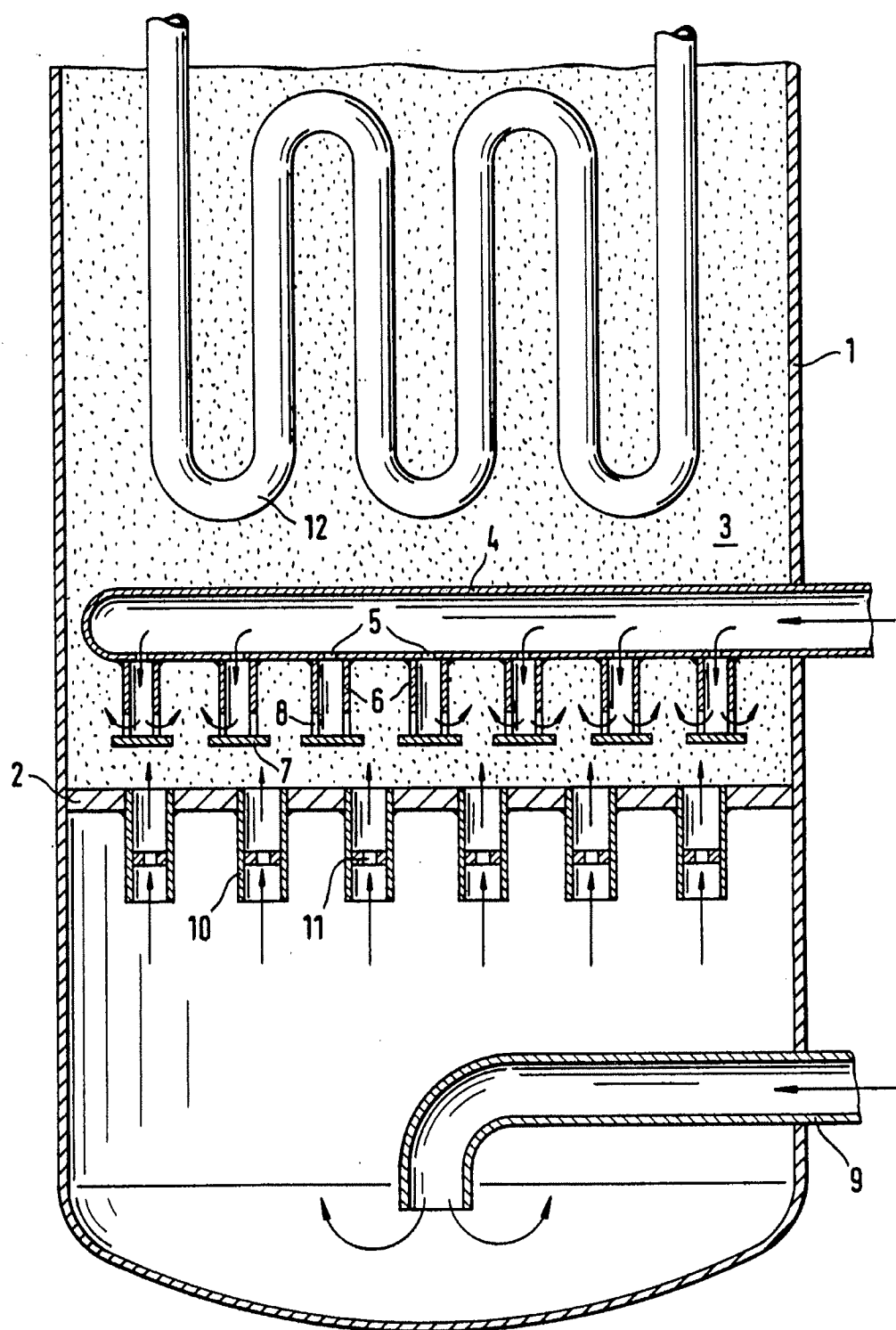
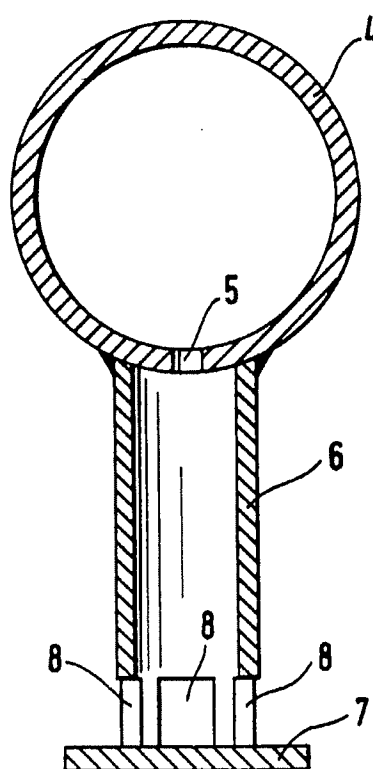
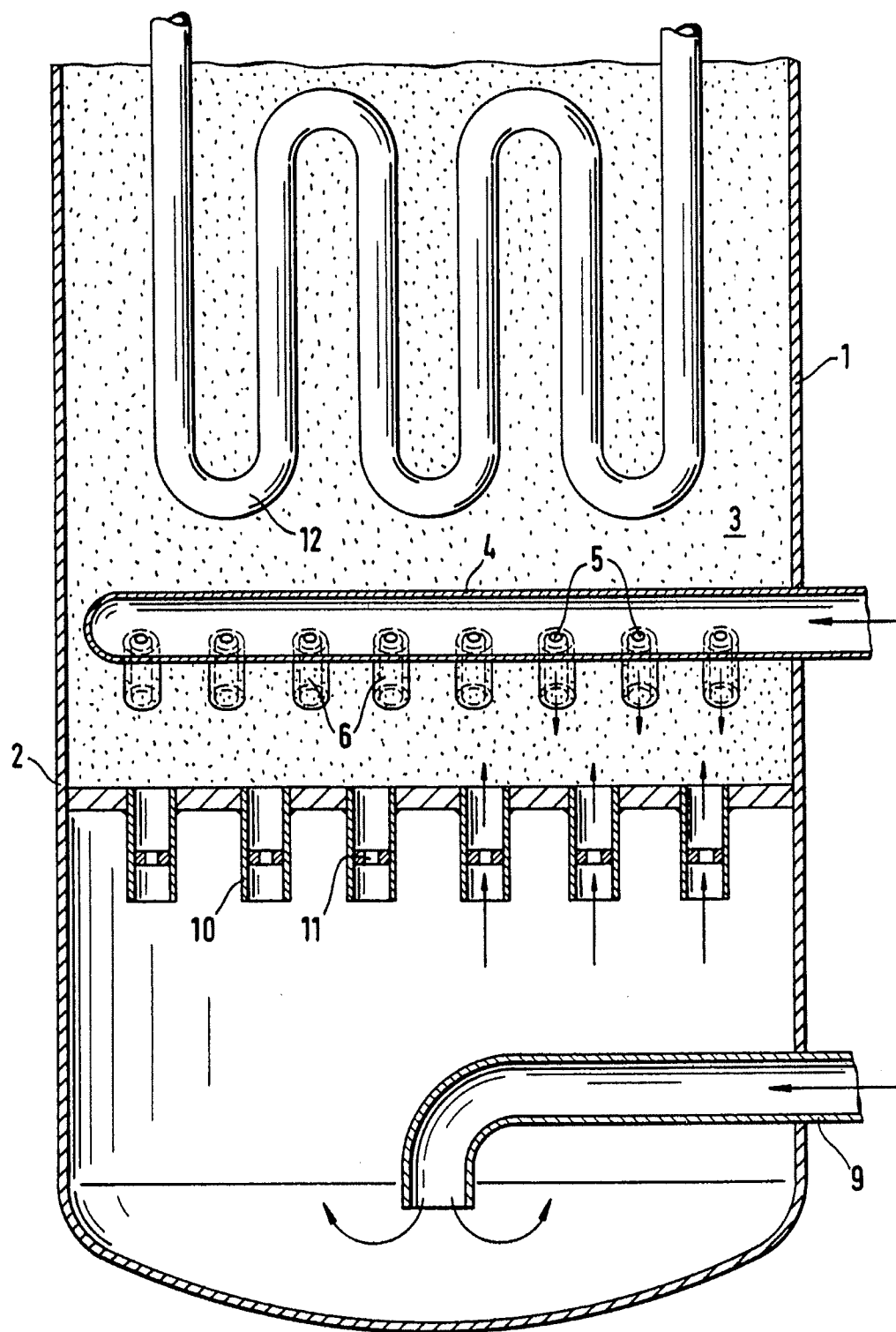
Fig. 1

Fig. 2

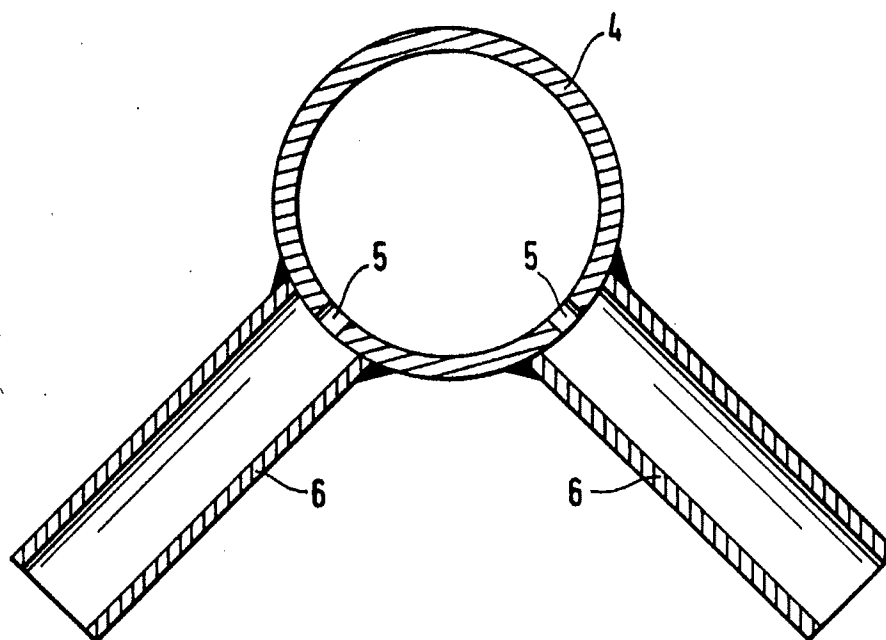


3/4

Fig. 3

4/4

Fig. 4



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 94/00407

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC⁵: B 01 J 8/24, B 01 J 8/44, C 07 C 17/15

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC⁵: B 01 J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, A, 3466021 (G. VAN WEERT ET AL), 9 September 1969 (09.09.69), column 6, line 58 - column 7, line 41; column 8, line 1 - line 26; column 9, line 62 - column 10, line 69, figures 1-7	1,3,5-7
A	---	2,4
X	US, A, 4436507 (ROBERT D. STEWART ET AL), 13 March 1984 (13.03.84), column 2, line 32 - column 3, line 47; column 4, line 60 - column 5, line 4, figures 1,2	1-4
Y	---	5-7
X	EP, A1, 0081619 (GEBRÜDER SULZER AKTIENGESELLSCHAFT), 22 June 1983 (22.06.83), page 2, line 29 - page 3, line 25; page 4, line 5 - line 11; page 4, line 26 - page 5, line 3, figures 1,2	1-3
Y	page 3, line 11 - line 18	5-7
A	---	4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

1 June 1994 (01.06.94)

Date of mailing of the international search report

17 June 1994 (17.06.94)

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP 94/00407

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	DE, A1, 2846350 (THYSSENGAS GMBH), 30 April 1980 (30.04.80), page 3, line 3 - line 17, figure 1	5-7
A	---	1-4
Y	GB, A, 2236963 (NORTHERN ENGINEERING INDUSTRIES PLC), 24 April 1991 (24.04.91), page 1, line 1 - page 3, line 24, figure 1	5-7
A	---	1-4
A	EP, A1, 0482799 (FOSTER WHEELER ENERGY CORPORATION), 29 April 1992 (29.04.92)	1-7

SA 1032

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

07/05/94

International application No.

PCT/EP 94/00407

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 3466021	09/09/69	DE-A,B,C 1792518 FR-A- 1584643 GB-A- 1195637	30/03/72 26/12/69 17/06/70
US-A- 4436507	13/03/84	NONE	
EP-A1- 0081619	22/06/83	CH-A,B- 662639 JP-A- 58102096	15/10/87 17/06/83
DE-A- 2846350	30/04/80	NONE	
GB-A- 2236963	24/04/91	NONE	
EP-A1- 0482799	29/04/92	JP-A- 4260709 PT-A- 99305 US-A- 5101576	16/09/92 31/01/94 07/04/92

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

1. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/00407

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC 5: B01J 8/24, B01J 8/44, C07C 17/15

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC 5: B01J

Recherche, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US, A, 3466021 (G. VAN WEERT ET AL), 9 September 1969 (09.09.69), Spalte 6, Zeile 58 - Spalte 7, Zeile 41; Spalte 8, Zeile 1 - Zeile 26; Spalte 9, Zeile 62 - Spalte 10, Zeile 69, Figuren 1-7	1,3,5-7
A	---	2,4
X	US, A, 4436507 (ROBERT D. STEWART ET AL), 13 März 1984 (13.03.84), Spalte 2, Zeile 32 - Spalte 3, Zeile 47; Spalte 4, Zeile 60 - Spalte 5, Zeile 4, Figuren 1,2	1-4
Y	---	5-7

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.

☒ Siehe Anhang Patentfamilie.

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"B" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benützung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der der Erfindung zugrundeliegenden Prinzipie oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann ablegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

1 Juni 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17.06.94

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde



Europäisches Patentamt, P.B. 5318 Pateendaan 2
NL-2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

NILS ENGNELL

C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP, A1, 0081619 (GEBRÜDER SULZER AKTIENGESELLSCHAFT), 22 Juni 1983 (22.06.83), Seite 2, Zeile 29 - Seite 3, Zeile 25; Seite 4, Zeile 5 - Zeile 11; Seite 4, Zeile 26 - Seite 5, Zeile 3, Figuren 1,2	1-3
Y	Seite 3, Zeile 11 - Zeile 18	5-7
A	--	4
Y	DE, A1, 2846350 (THYSSENGAS GMBH), 30 April 1980 (30.04.80), Seite 3, Zeile 3 - Zeile 17, Figur 1	5-7
A	--	1-4
Y	GB, A, 2236963 (NORTHERN ENGINEERING INDUSTRIES PLC), 24 April 1991 (24.04.91), Seite 1, Zeile 1 - Seite 3, Zeile 24, Figur 1	5-7
A	--	1-4
A	EP, A1, 0482799 (FOSTER WHEELER ENERGY CORPORATION), 29 April 1992 (29.04.92)	1-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören
07/05/94

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 94/00407

Im Recherchenbericht angefurtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US-A-	3466021	09/09/69	DE-A,B,C	1792518	30/03/72
			FR-A-	1584643	26/12/69
			GB-A-	1195637	17/06/70

US-A-	4436507	13/03/84	KEINE		

EP-A1-	0081619	22/06/83	CH-A,B-	662639	15/10/87
			JP-A-	58102096	17/06/83

DE-A-	2846350	30/04/80	KEINE		

GB-A-	2236963	24/04/91	KEINE		

EP-A1-	0482799	29/04/92	JP-A-	4260709	16/09/92
			PT-A-	99305	31/01/94
			US-A-	5101576	07/04/92
